



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT

EIDGENÖSSISCHES AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

v

Internationale Klassifikation: C 07 c 121/32

Gesuchsnummer: 6332/66

Anmeldungsdatum: 2. Mai 1966, 18 Uhr

Priorität: Italien, 4. Mai 1965 (10029/65)

Patent erteilt: 31. Januar 1970

Patentschrift veröffentlicht: 13. März 1970

## HAUPTPATENT

Società Edison, Mailand (Italien)

## Verfahren zur Entfernung von Acrolein aus rohem Acrylnitril

Giorgio Caporali, Giuseppe Barberis, Natale Ferlazzo und Vittorio Penzo, Mailand (Italien), sind als Erfinder genannt worden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Acrolein aus rohem Acrylnitril durch eine Hitzebehandlung in einem wässrigen Medium.

Das durch katalytische Gasphasereaktion aus Propylen, Ammoniak und Sauerstoff hergestellte Acrylnitril enthält bekanntlich je nach den Reaktionsbedingungen und dem verwendeten Katalysator mehr oder weniger grosse Mengen Nebenprodukte. Die wichtigsten Nebenprodukte in mengenmässiger Hinsicht sind Blausäure, Azetonitril, gefolgt von Acrolein, Azeton, Azetaldehyd und anderen Nebenprodukten in geringeren Mengen.

Zu ihrer Abtrennung, insbesondere zur Abtrennung von Acrolein aus dem nach dem genannten Verfahren hergestellten Acrylnitril sind verschiedene Verfahren bekannt, die darauf abzielen, das Acrylnitril auf einen für die Polymerisation erforderlichen und insbesondere für die Faserherstellung benötigten Reinheitsgrad zu bringen.

Es ist bekannt, das Acrolein aus dem Acrylnitril durch Destillation mit oder ohne Gegenwart von Wasser oder nach Umsetzung zu seinem leicht flüchtigen Zyanhydrin zu entfernen.

Um jedoch durch einfache Destillation ein Acrylnitril mit weniger als 5 ppm Acrolein, wie es im allgemeinen für ein Produkt zur Herstellung von Fasern gefordert wird, zu erhalten, sind schwierige und kostspielige Verfahrensschritte erforderlich. Andererseits entstehen auch bei der Umsetzung des Acroleins zu seinem Zyanhydrin Schwierigkeiten, die auf die charakteristische, beträchtliche Unbeständigkeit dieses Produktes zurückzuführen sind, die unter bestimmten besonderen Arbeitsbedingungen zu einer Teilzersetzung und Rückbildung des Acroleins führt.

Ferner können bei der Abtrennung von Acrolein aus Acrylnitril durch Destillation infolge der grossen Neigung des Acroleins und seines Zyanhydrins zur Polymerisation infolge Polymerisatbildung in den verschiedenen hintereinandergeschalteten Destillationskolonnen ernsthafte Störungen auftreten.

Wenn Acrolein in Spuren im Acrylnitril vorhanden ist, wird es bekanntlich durch eine von selbst verlaufende Homopolymerisation entfernt, ohne dass irgendein be-

sonderer Eingriff von Seiten der Bedienung erforderlich ist. In der industriellen Praxis enthält das aus Propylen,  $\text{NH}_3$  und  $\text{O}_2$  erzeugte Acrylnitril jedoch immer beträchtliche Mengen Acrolein, so dass die von selbst verlaufende Homopolymerisation im Hinblick auf die Reinigung des Acrylnitrils praktisch ohne Bedeutung ist.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Abtrennung von Acrolein aus Acrylnitril zu schaffen, das ohne die Nachteile der bekannten Verfahren selbst bei einem Rohacrylnitril mit hohem Prozentsatz an Acrolein ein hochreines Produkt liefert. Das Verfahren muss ausserdem wirksam, einfach und billig sein und soll keine Verluste an Acrylnitril zur Folge haben.

Erfindungsgemäss wird Acrolein aus durch katalytische Gasphasereaktion aus Propylen, Ammoniak und  $\text{O}_2$  erhaltenem rohem Acrylnitril dadurch entfernt, dass das rohe Acrylnitril nach Entfernung des nicht umgesetzten  $\text{NH}_3$  in Wasser unter Bildung einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert zwischen 7,5 und 11 absorbiert wird, der durch Zusatz alkalischer Substanzen zu dem Absorptionswasser oder, z.B. im Falle der Verwendung nicht alkalischen Wassers für die Absorption, direkt zu der Lösung erhalten wird, worauf die Lösung 1 bis 60 Minuten auf eine Temperatur zwischen 70 und 150°C erhitzt und dann destilliert wird, wodurch man ein von Acrolein im wesentlichen freies Acrylnitril erhält.

Dieses Verfahren kann mit einer sehr einfachen Apparatur ausgeführt werden, und die erforderlichen Verfahrensgänge gestatten den Einbau des Verfahrens in eine normale Betriebsanlage, in der unter Atmosphärendruck oder Überdruck Acrylnitril von allen Verunreinigungen befreit wird, ohne dass zusätzliche Anlagen, besondere technische Massnahmen oder technologische Vorrichtungen erforderlich sind. Das erfindungsgemässe Verfahren beeinflusst die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens und die Ausbeute günstig und zwar deshalb, weil bei diesem Verfahren die Entfernung des Acroleins aus Acrylnitril ohne irgendwelche Nebenreaktionen verläuft, die Acrylnitril- oder Azetonitrilverluste verursachen, wie es manchmal bei der bekannten Arbeitsweise der Fall ist. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass das Verschwinden des Acroleins während der Reinigung nicht von der Bildung ir-

gendwelcher fester oder flüssiger, mit Wasser nicht mischbarer Produkte in dem wässrigen Medium begleitet wird.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird das direkt aus der katalytischen Umsetzung kommende Gasgemisch, das ausserdem noch Zyanwasserstoffsäure, Azetonitril, Azeton, Azetaldehyd und kleinere Mengen anderer Verunreinigungen sowie die nicht umgesetzten Reaktionsteilnehmer enthält, zur Entfernung des enthaltenen Ammoniaks kontinuierlich in an sich bekannter Weise gewaschen, beispielsweise mit verdünnter Schwefelsäure in einem Füllkörper-Waschturm, und auf einer Temperatur etwas oberhalb des Taupunktes der organischen Produkte gehalten, so dass jede Kondensation vermieden wird und eine Auflösung der Produkte vernachlässigbar bleibt. Die so von Ammoniak befreite und ggfs. abgekühlte Gasmischung wird dann kontinuierlich unter etwa Atmosphärendruck und etwa Zimmertemperatur im Gegenstrom zu  $H_2O$  mit einem pH-Wert zwischen 7,5 und 11 durch eine Kolonne mit verschiedenen Böden oder eine Füllkörperkolonne geleitet. Der pH-Wert des Wassers wird durch Zugabe alkalischer Substanzen, wie Alkalihydroxyden oder -karbonaten eingestellt. Die wässrige Lösung wird dann auf eine Temperatur zwischen 70 und 150°C erhitzt und in einen geeigneten Behälter gebracht, wo sie 1 bis 60 Minuten auf dieser Temperatur gehalten wird. Die Lösung enthält nach diesem Zeitintervall nur noch Spuren Acrolein und wird einer an sich bekannten Destillation zugeführt, die beispielsweise durch kontinuierliche Zuführung der Lösung am oberen Ende einer Säule erfolgt, an deren Boden etwas Dampf zugeführt wird. Die gelösten organischen Produkte werden zusammen mit Wasserdampf so in Dampfform übergeführt, dann kondensiert und den nachfolgenden Verfahrensstufen zur Reinigung des Acrylnitrils von den übrigen Verunreinigungen zugeführt.

Das so gewonnene mit Wasser gesättigte rohe Acrylnitril enthält nur Spuren Acrolein, die sich bei den nachfolgenden Verfahrensstufen von selbst unter den in der Literatur genannten Wert von 5 ppm verringern.

Der am besten geeignete pH-Wert der die Produkte enthaltenden Lösung hängt im wesentlichen von der beabsichtigten Temperatur und Dauer der nachfolgenden Erhitzungsphase ab. Erfindungsgemäss liegen die pH-Werte wie gesagt zwischen 7,5 und 11. pH-Werte unter 8,5 sind weniger wirksam; pH-Werte über 10 sind zwar wirksam, werden aber im allgemeinen nicht benutzt. Der vorzugsweise benutzte pH-Wert-Bereich liegt zwischen 8,5 und 10.

Die Temperatur, auf welche die wässrige Lösung der absorbierten Produkte erhitzt wird, liegt vorzugsweise zwischen 75 und 90°C und die Dauer der Erhitzung der wässrigen Lösung des rohen Acrylnitrils liegt vorzugsweise zwischen 5 und 30 Minuten.

Das Absorptionswasser für das Reaktionsgas wird zweckmässig schon alkalisch zugeführt. Wenn es nicht alkalisch ist, wird die nach der Absorption der Gase enthaltene Lösung durch Zusatz alkalischer Produkte alkalisch gemacht. Gute Ergebnisse werden beispielsweise mit geeigneten wässrigen Lösungen der Hydroxyde oder Karbonate der Alkalimetalle erzielt. Auch die Alkalibikarbonate können verwendet werden, da sie sich bei der Erhitzung und beim Sieden in die entsprechenden Karbonate umwandeln.

Der Druck, unter dem die Absorption durchgeführt wird, ist nicht wesentlich. Man kann ebenso gut unter

Atmosphärendruck wie auch bei geringem Überdruck arbeiten, wobei der Überdruck von dem Druck abhängen wird, unter dem die Acrylnitrilreinigungsanlage arbeitet, in die das erfindungsgemässe Verfahren eingeordnet wurde. Auch die Absorptionstemperatur ist nicht wesentlich. Da aber das zu absorbierende Acrylnitril ziemlich flüchtig ist, wird man vorzugsweise etwa Zimmertemperatur wählen.

Beispiel 6 wurde durchgeführt, um die Bedeutung des pH-Wertes bei dem erfindungsgemässen Verfahren aufzuzeigen, wobei auch Versuche mit variablen pH-Werten, unter konstanter Temperatur und konstanter Erhitzungsdauer an Proben durchgeführt wurden, die der gleichen Ausgangslösung entstammten.

#### Beispiel 1

Die Produkte der katalytischen Gasphasereaktion zwischen Propylen, Ammoniak und Luft, die ausser Acrylnitril auch Azetonitril, Zyanwasserstoffsäure, Acrolein, Azetaldehyd, Azeton, Wasser, Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd und geringe Mengen andere Nebenprodukte und ferner Sauerstoff, Stickstoff, Propylen und Ammoniak enthalten, geben einen Teil ihrer fühlbaren Wärme zur Dampferzeugung ab und werden auf eine Temperatur von etwa 200°C heruntergekühlt. Sie werden dann durch Rohrleitung 1 (Fig. 1) am Boden in den Waschturm 2 eingeleitet, in dem das Ammoniak selektiv entfernt wird. Zu diesem Zweck zirkuliert durch eine Leitung 3 und den Turm 2 eine wässrige Lösung mit einer Temperatur zwischen 85 und 90°C, die 1 bis 2% Schwefelsäure und 30 bis 40% Ammoniumsulfat enthält.

Die zur Neutralisation des Ammoniaks verbrauchte Schwefelsäure wird durch Einspeisung konzentrierter Schwefelsäure durch Leitung 5 ersetzt. Durch Leitung 4 wird Wasser eingespeist, um die Verluste infolge Aufsättigung des Gases und Abzug der unten beschriebenen Ammoniumsulfatlösung zu ergänzen.

Durch Leitung 6 wird kontinuierlich oder diskontinuierlich eine solche Lösungsmenge abgezogen, dass das gebildete und entfernte Ammoniumsulfat gleich ist, so dass seine Konzentration in dem Kreislauf auf einer konstanten, dem oben angegebenen Grad entsprechenden Höhe bleibt.

Die von Ammoniak befreiten und mit Wasserdampf gesättigten gasförmigen Reaktionsprodukte verlassen mit einer Temperatur zwischen 85 und 90°C durch Leitung 7 die Kolonne 2 und gelangen zum Boden des Absorptionsturmes 8, in dem sie im Gegenstrom mit Wasser gewaschen werden. Das Wasser absorbiert und löst dabei die organischen Produkte, die Zyanwasserstoffsäure und einen Teil des Kohlendioxyds, während die gasförmigen Verbindungen Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd, das restliche Kohlendioxyd und Propylen durch Leitung 10 austreten.

Das Waschwasser wird mit einer Temperatur zwischen 20 und 35°C durch Leitung 9 zugeführt und kommt aus der Rektifizierkolonne 16, wie weiter unten näher ausgeführt wird. Dieses Wasser hat einen pH-Wert von 10 und enthält etwa 0,2 g/l Na in Form von Karbonat und Bikarbonat gelöst.

Am Boden der Kolonne 8 wird eine verdünnte wässrige Lösung der Reaktionsprodukte gesammelt, die einen pH-Wert von etwa 7 bis 7,5 und die folgende Zusammensetzung hat:

Acrylnitril	1,32%
Azetonitril	0,11%
Zyanwasserstoffsäure	0,10%
Acrolein	0,2 %

sowie geringere Mengen oder Spuren anderer Nebenprodukte.

Die erhaltene Lösung verlässt die Kolonne 8 durch Leitung 12. Bei 13 wird der Lösung kontinuierlich eine wässrige NaOH-Lösung in solcher Menge zugesetzt, dass ihr pH-Wert auf 8,5 ansteigt.

Die alkalische Lösung wird dann bei 14 durch Wärmeaustausch mit einer aus der Kolonne 16 kommenden siedenden Lösung auf 85°C erhitzt und durchströmt dann einen Behälter 15, in dem die Strömung der Lösung eine Verweilzeit von 15 Minuten hat. Die Lösung, deren Acrolein-Gehalt erfindungsgemäss verringert ist, tritt schliesslich an der Spitze der Kolonne 16 ein. Am Boden dieser Kolonne wird bei 17 die Menge Frischdampf eingeblasen, die zur Entfernung aller gelösten flüchtigen organischen Produkte aus der Lösung ausreicht.

Diese flüchtigen organischen Produkte gehen in die Dampfphase und gelangen zusammen mit Wasserdampf durch die Leitung 18 in den Kondensator 19. Das Kondensat wird in dem Behälter 20 in eine obere organische Phase und eine untere wässrige Phase getrennt.

Die wässrige Phase wird durch Leitung 22 in die Kolonne 16 zurückgeführt. Die mit Wasser gesättigte organische Phase bildet das erfindungsgemäss gereinigte Produkt.

Diese organische Phase hat etwa die folgende Zusammensetzung:

Acrylnitril	84,0 %
Azetonitril	7,0 %
Zyanwasserstoffsäure	4,8 %
Acrolein	0,02%
Azeton	0,17%
Wasser	4,0 %

sowie Spuren anderer Verunreinigungen.

Der Prozentsatz des Acroleins hat sich auf diese Weise, bezogen auf Acrylnitril, von 1,5 auf 0,024 %, d.h. auf etwa 1/60 des Anfangswertes verringert.

Die so erreichten niedrigen Acrolein-Konzentrationen stellen für die restlose Entfernung kein Problem mehr dar, da diese in den nachfolgenden Phasen der Endreinigung des Acrylnitrils von selbst erfolgt.

Die von allen flüchtigen organischen Verbindungen befreite, siedende, alkalische Lösung sammelt sich am Boden der Kolonne 16, wird durch die Leitung 9 abgezogen und nach Kühlung in den Austauschern 14 und 11 in die Absorptionsphase zurückgekreist. Durch Leitung 23 wird ein Teil der Lösung in einer Menge abgezogen, die der in Dampfform in das System der Kolonnen 8 und 16 eingeführten Wassermenge entspricht.

#### Beispiele 2 bis 5

Mit einer Anlage nach dem gleichen Schema wie in Fig. 1 und mit der gleichen Verfahrensweise wie in Beispiel 1 wurden mehrere Versuche durchgeführt, bei denen die drei Faktoren pH-Wert, Temperatur und Erhitzungszeit variiert wurden.

Hierzu wurde eine wässrige Lösung der Reaktionsprodukte mit etwa den nachfolgenden Konzentrationen:

Acrylnitril	1,27 %
Azetonitril	0,09 %
Acrolein	0,028%
Zyanwasserstoffsäure	0,10 %
Azetaldehyd	0,012%
Azeton	0,001%

als solche oder mit verschiedenen alkalischen pH-Werten bei verschiedenen Temperaturen während verschieden langer Zeiten erhitzt und abschliessend destilliert, um die gelösten organischen Produkte zu gewinnen.

Das Destillat wird dann zur Feststellung der Acrolein-Gehalte analysiert. Ebenso wird die wässrige Lösung auch nach der Erhitzung analysiert. Die Bedingungen und Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

TABELLE

Beispiele Nr.	2	3	4	5
pH-Wert der Lösung nach Zusatz von NaOH	7,9	8,1	8,5	9,1
Erhitzungszeit in Minuten	8	8	20	19
Temperatur in °C	50	90	90	90
Zusammensetzung der Lösung nach der Erhitzung:				
Acrylnitril %	1,2	1,2	1,2	1,2
Azetonitril %	0,09	0,09	0,09	0,09
Acrolein %	0,022	0,006	0,002	Spuren
Zyanwasserstoffsäure %	nicht bestimmt			
Azetaldehyd %	0,012	0,012	0,012	0,012
Azeton %	0,001	0,001	0,001	0,001
Zusammensetzung des erhaltenen Destillats:				
Acrolein %	1,50	0,45	0,13	0,045
Zyanwasserstoffsäure %	4,2	3,7	3,0	1,6
Azetaldehyd %	0,28	0,17	0,28	0,23
Azeton %	0,04	0,038	0,039	0,041
Acrylnitril } die verbleibende Menge bis 100				
Azetonitril }				

**Beispiel 6**

Eine verdünnte wässrige Lösung der Produkte der katalytischen Gasphasereaktion zwischen Propylen, Ammoniak und Sauerstoff zur Herstellung von Acrylnitril wurde durch Absorption in H<sub>2</sub>O hergestellt. Diese verdünnte Lösung hatte die folgende Zusammensetzung:

Acrylnitril	1,8 %
Azetonitril	0,13%
Acrolein	0,03%
Zyanwasserstoffsäure	0,07%

andere Substanzen in geringeren Mengen.

Die Lösung wurde in vier Portionen geteilt: eine Portion blieb wie sie war (pH = 6), den anderen drei wurden unterschiedliche Mengen Natriumhydroxyd zugesetzt, so dass sie einen pH-Wert von 7,5 bzw. 7,8, bzw. 8,5 zeigten. Diese Proben wurden 60 Minuten auf 70°C erhitzt. Nach bestimmten Zeitintervallen wurden Proben gezogen und analysiert, um das Verschwinden des Acroleins aus der Lösung in Abhängigkeit von der Zeit zu ermitteln. In der folgenden Tabelle sind alle Werte der durchgeführten Versuche zusammengestellt.

Entnah- mezeiten der Pro- ben in Minuten	Lösung mit pH = 6 Acrolein		Lösung mit pH = 7,5 Acrolein		Lösung mit pH = 7,8 Acrolein		Lösung mit pH = 8,5 Acrolein	
	%	ppm	%	ppm	%	ppm	%	ppm
0	100	300	100	300	100	300	100	300
15	86	258	74	222	69	207	53	159
30	75	225	50	150	42	126	Spuren	
60	67	200	26	78	12	36		

Aus dieser Tabelle ist zu ersehen, dass die Acrolein-Konzentration in wässriger Lösung beim Arbeiten ausserhalb des erfindungsgemässen pH-Bereiches nicht auf die für die Ziele (Faserherstellung) des erfindungsgemässen Verfahrens brauchbaren Wert verringert wird. Das gilt sogar bei industriell unannehmbar langen Erhitzungszeiten.

**PATENTANSPRUCH**

Verfahren zum Entfernen von Acrolein aus rohem Acrylnitril, das durch katalytische Gasphasereaktion aus Propylen, NH<sub>3</sub> und O<sub>2</sub> gewonnen und von nicht umgesetztem NH<sub>3</sub> befreit wurde, dadurch gekennzeichnet, dass man das rohe Acrylnitril in Wasser unter Bildung einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert zwischen 7,5 und 11 absorbiert, der durch Zusatz alkalischer Substanzen zu dem Absorptionswasser oder direkt zu der Lösung erhalten wird, und dass man die Lösung dann 1 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 70 bis 150°C erhitzt und schliesslich destilliert.

**UNTERANSPRÜCHE**

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das rohe Acrylnitril in einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert zwischen 8,5 und 10 gelöst wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch oder Unteranspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung des Acrylnitrils auf eine Temperatur von 75 bis 90°C erhitzt wird.

3. Verfahren nach Unteranspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Lösung 5 bis 30 Minuten erhitzt wird.

Società Edison

Vertreter: Bovard & Cie., Bern

**Anmerkung des Eidg. Amtes für geistiges Eigentum:**

Sollten Teile der Beschreibung mit der im Patentanspruch gegebenen Definition der Erfindung nicht in Einklang stehen, so sei daran erinnert, dass gemäss Art. 51 des Patentgesetzes der Patentanspruch für den sachlichen Geltungsbereich des Patents massgebend ist.

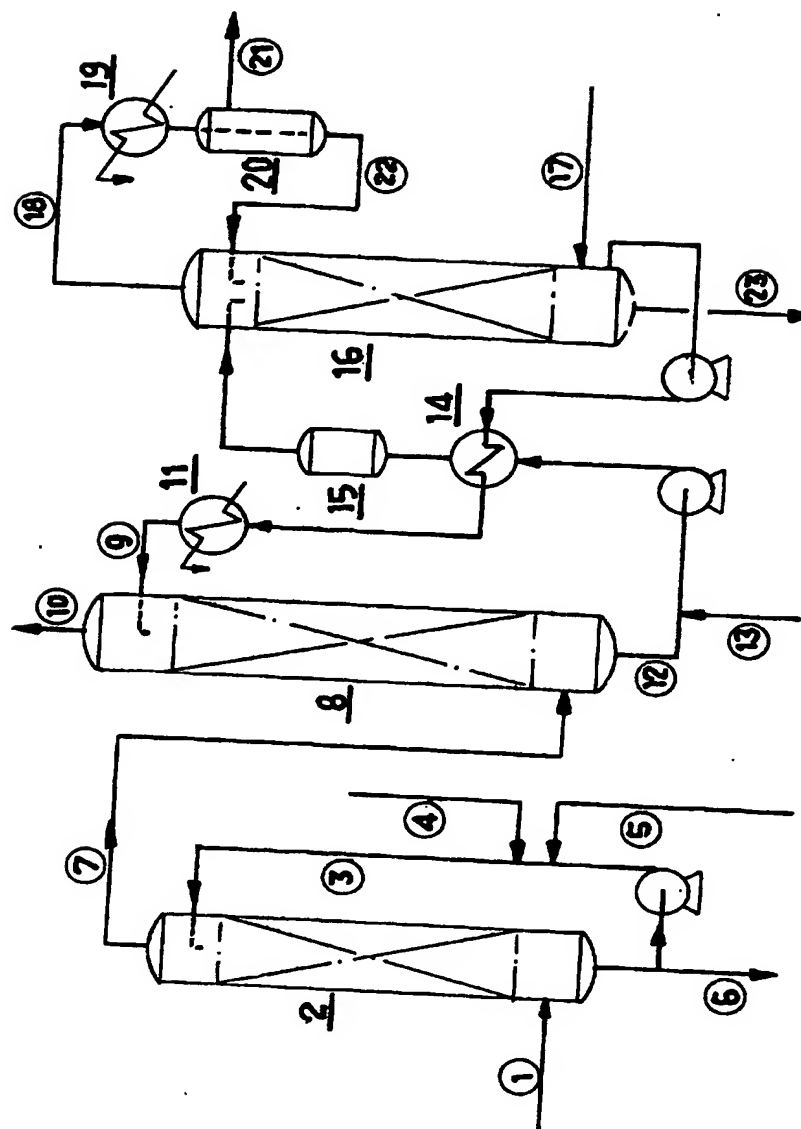


Fig. n°1